على المترشح أن يختار أحد الموضوعين الآتيين:

الموضوع الأول

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 1 من 6 إلى الصفحة 3 من 6)

التمرين الأول: (07 نقاط)

I– أمين أولي X نسبة الكربون فيه 53.3% ونسبة الهيدروجين 15.59%.

1) أوجد الصيغة المجملة للمركب X. ثم أكتب صيغته نصف المفصلة.

2) تحصلنا على المركب X من تفاعل هدرجة المركب Y الذي صيغته من الشكل R–CN.

- أكتب التفاعل الحادث مع توضيح صيغة المركب Y.

يعطى: $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_N=14g.mol^{-1}$

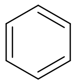
II– انطلاقا من المركب Y نجري سلسلة التفاعلات التالية:

1) $Y + CH_3\text{-}MgCl \longrightarrow A$

2) $A + H_2O \longrightarrow B + MgCl(OH)$

3) $B + H_2O \longrightarrow C + NH_3$

4) $C + H_2 \xrightarrow{Ni} D$

5) D +  $\xrightarrow{H_2SO_4} E$

6) $E \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} F + 2CO_2 + 3H_2O$

7) $F + D \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} J + H_2O$

1) عين الصيغ نصف المفصلة للمركبات J , F , E , D , C , B , A .

2) ما اسم التفاعل رقم 7؟ واستنتج مردوده علما أن المزيج متساوي المولات؟

III– لتحضير المركب F في المخبر قمنا بمزج 3ml من الكحول البنزيلي C_2H_5OH مع 1.5mlمن NaOH و 5g من $KMnO_4$ مع إضافة HCl على المزيج التفاعلي الناتج وهذا باستعمال تركيب تجريبي مناسب تعطى معادلة التفاعل الحاصل:

$$3C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH + 4MnO_4^- \longrightarrow 3C_6H_5COO^- + 4MnO_2 + HO^- + 4H_2O$$

1) ما الهدف من إضافة HCl؟ اكتب معادلة التفاعل الحادث.

2) أحسب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، ثم استنتج المتفاعل المحد.

3) جد الكتلة التجريبية المتحصل عليها من حمض البنزويك إذا كان مردود التفاعل هو: $R=85.22\%$.

يعطى: $M_K=39g.mol^{-1}$, $M_{Mn}=55g.mol^{-1}$, $M_O=16g.mol^{-1}$, $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_H=1g.mol^{-1}$

$(C_6H_5-COO^-/C_6H_5-CH_2-OH)$, (MnO_4^-/MnO_2) , $\rho(C_6H_5-CH_2-OH)=1.04g/cm^3$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- ثنائي غليسيريد غير متجانس (DG) يدخل في تركيبه:

- حمض دهني A ناتج أكسدته بواسطة $KMnO_4$ في وسط حمضي حمضين كربوكسيليين من الشكل

$CH_3-(CH_2)_5-COOH$ و $COOH-(CH_2)_7-COOH$

- حمض دهنيB مشبع نسبة الكربون فيه (75%).

1) استنتج الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني A، و أكتب رمزه.

2) أوجد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B.

3) أكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغليسيريد DG.

4) أحسب قرينة اليود I_i وقرينة التصبن I_S لثنائي الغليسيريد DG.

5) تحتوي عينة من مادة دهنية على 80% من ثنائي الغليسيريد DG السابق و 20% من الحمض الدهني A.

- أحسب قرينة التصبن I_s لهذه العينة.

يعطى: $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_O=16g.mol^{-1}$, $M_H=1g.mol^{-1}$, $M_I=127g.mol^{-1}$, $M_K=39g.mol^{-1}$

II- لديك رباعي الببتيد التالي: Asp-Cys-Ala-Lys

1) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد، واعط تسميته.

2) أكتب الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد عند pH=1.

3) أعطى التحليل المائي لهذا الببتيد أربعة أحماض امينية

أ- صنف هذه الأحماض الأمينية.

ب- أكتب الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13.

4) نضع مزيجا من الأحماض الأمينية التالية: Cys , Ala , Lys في جهاز الهجرة الكهربائية عند pH=6

- وضح بالرسم مواقع هذه الأحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية، مع التعليل.

المركب	الجذر	pKa_1	pKa_2	pKa_R
Asp	$-CH_2-COOH$	1.88	9.60	3.66
Cys	$-CH_2-SH$	1.96	10.28	8.18
Ala	$-CH_3$	2.34	9.69	///
Lys	$-(CH_2)_4-NH_2$	2.18	8.95	10.53

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- مسعر معزول حراريا يحتوي على كتلة $m_1=200g$ من الماء عند درجة الحرارة $T_1=35°C$ نضيف له قطعة من الجليد كتلتها $m_2=50g$ عند الصفر المئوي $(0°C)$، فكانت درجة الحرارة عند التوازن $T_f=14,9°C$.

1) أحسب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f.

2) أحسب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus}.

المعطيات:

$c_{eau}=4,185J/g.K$, $C_{cal}=150J/K$, $M(O)=16g/mol$, $M(H)=1g/mol$

II- الهيدرازين N_2H_4 يستعمل في وقود المحركات النفاثة ومحركات الصواريخ يحترق بسهولة في وجود أكسجين الهواء ويحرر كمية كبيرة من الطاقة وفق معادلة التفاعل الحرارية التالية:

$$N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{comb}= ?$$

نجري تفاعل احتراق لحجم $V=3,2ml$ من الهيدرازين في مسعر حراري معزول سعته الحرارية مهملة يحتوي على كمية كافية من الماء، فكانت كمية الحرارة الناتجة من التفاعل $62,22kJ$.

1) أحسب كمية مادة الهيدرازين.

يعطى:

$M_N=14g.mol^{-1}$, $M_H=1g.mol^{-1}$, $\rho_{(N_2H_{4(l)})}=1.0045g/ml$

2) استنتج قيمة أنطالبي تفاعل الاحتراق ΔH_{comb}.

III- يتفاعل الهيدرازين كذلك مع غاز الهيدروجين وفقت معادلة التفاعل التالي:

$$N_2H_{4(l)} + H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \Delta H_R= ?$$

1) أحسب أنطالبي التفاعل السابق باستغلال معادلات التفاعل التالية:

$$N_2H_{4(l)} + CH_4O_{(l)} \longrightarrow CH_2O_{(g)} + N_{2(g)} + 3H_{2\,(g)} \quad \Delta H_1=-37kJ$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2\,(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \Delta H_2=-92kJ$$

$$CH_4O_{(l)} \longrightarrow CH_2O_{(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta H_3=-65kJ$$

2) استنتج أنطالبي تشكل غاز النشادر $NH_{3(g)}$.

3) بالاعتماد على مخطط التشكل تأكد من قيمة $\Delta H_{f(NH3)(g)}$ المحسوبة سابقا.

المعطيات:

$\Delta H_{d(N\equiv N)} = 945\ kJ/mol$, $\Delta H_{d(H-H)} = 436\ kJ/mol$, $\Delta H_{d(N-H)} = 390,83kJ/mol$

الموضوع الثاني

يحتوي الموضوع الأول على (03) صفحات (من الصفحة 4 من 6 إلى الصفحة 6 من 6)

التمرين الأول: (07 نقاط)

1) مركب عضوي (A) صيغته المجملة $C_nH_{2n}O$ وكتلته المولية $M=86g.mol^{-1}$ حيث يتفاعل مع DNPH ولا يتفاعل مع محلول فهلنغ.

أ- ما طبيعة المركب(A).

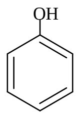
ب- اعط الصيغ نصف مفصلة الممكنة له.

2) نجري انطلاقا من المركب (A) التفاعلات التالية:

1) $A + H_2 \xrightarrow{Ni} B$

2) $B \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} C + H_2O$

3) $C + O_3 \xrightarrow{H_2O} D + E\ (\text{Cétone}) + H_2O_2$

4) $B +$  $\xrightarrow{H_2SO_4} G'(\text{ortho}) + G(\text{para})$

5) $G' \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} H + ...\ CO_2 + ...\ H_2O$

أ- أعد كتابة معادلات التفاعل السابقة مع توضيح الصيغة نصف مفصلة للمركبات الناتجة.

ب- اقترح سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول انطلاقا من البنزن وكواشف أخرى.

ج- اكتب معادلة تفاعل إرجاع كلمنسن للمركب (A).

د- ما نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب(B) مع التعليل. مثل متماكبته.

3) يعتبر المركب H وحدة بنائية لتحضير البوليمير P.

أ- ما نوع البلمرة المؤدية إلى تشكل البوليمير P؟ وما نوع البوليمير الناتج؟

ب- اعط الصيغة العامة للبوليمير P.

ج- الكتلة المولية المتوسطة للبوليمير (P) تساوي $M=12Kg.mol^{-1}$. أحسب درجة البلمرة n.

يعطى: $M_C=12g.mol^{-1}$, $M_O=16g.mol^{-1}$, $M_H=1g.mol^{-1}$

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I- الجلوتاثيون ببتيد يعمل كمرافق إنزيمي ويعد هام لسلامة خلايا الدم الحمراء وعمل البروتينات، يتكون من ثلاث أحماض أمينية (A-B-C) حيث:

- A حمض أميني يحتوي على شحنتين سالبتين في الوسط القاعدي.
- B حمض أميني تسمح جزيئاته بتشكيل رابطة كبريتية في البروتينات.
- C حمض أميني غير فعال ضوئيا.

1) استنتج الأحماض الأمينية A , B , C.

2) كيف نسمي الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أمينين.

يعطى:

المركب	الجذر	pHi
Cys	$-CH_2-SH$	5,07
Gly	$-H$	5,97
Glu	$-(CH_2)_2-COOH$	3,22

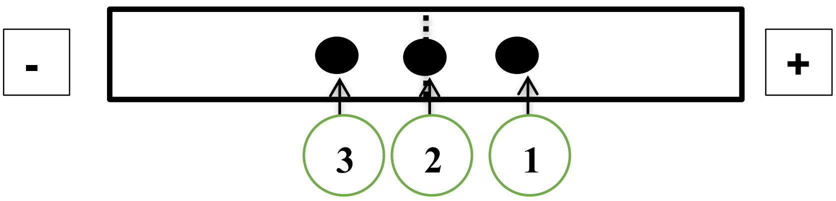
3) يعامل الببتيد السابق باستعمال كاشف بيوري وكزانتوبروتيك.

أ- ماهي مكونات كل من بيوري وكزانتوبروتيك.

ب- ماهي النتيجة المنتظر الحصول عليها؟ علل؟

4) أعط الصيغ الأيونية للحمض الأميني C عند تغير الــ pH من 1 إلى 12 .

5) نضع مزيج الأحماض الأمينية A ، B ، C في منتصف جهاز الهجرة الكهربائية عند قيمة pH=pHi لأحد هذه الأحماض الأمينية المكونة للمزيج فتظهر النتيجة كما في الشكل:



أ- تعرف على الأحماض الأمينية المشار إليها بالأرقام، علل؟

ب- اعط تمثيل فيشر للحمض الأميني B.

II- خلال معايرة محلول حمضي لحمض أميني بمحلول من NaOH قمنا بمتابعة تغيرات pH المحلول باستعمال جهاز الــ pH métre والنتائج مدونة في الجدول التالي:

V_{NaOH}(ml)	0	2	4	6	8	9	10	11	12	13	14
pH	1.7	2	2.2	2.4	2.7	3.4	6.02	8.4	8.9	9.3	9.5
V_{NaOH}(ml)	16	18	20								
pH	9,8	10,2	10,5								

1) ارسم المنحنى $pH = f\,(V_{NaOH})$.

2) عين بيانيا قيمة كل من pH_i وpKa_1 ،pKa_2.

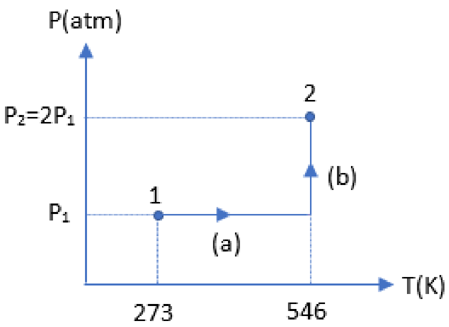
3) استنتج من جدول الأحماض الأمينية المعطى اسم الحمض الأميني.

4) أكتب التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة.

5) أكتب الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني عند $pH = 2.34$ ، $pH = pH_i$ ، $pH = 9.6$ مع توضيح الصيغ الأيونية السائدة ؟

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I- اليك البيان التالي والذي يمثل انتقال مول من غاز مثالي من الحالة الابتدائية (1) الى الحالة النهائية (2).



1) ما نوع كل من التحولين a وb.

2) احسب العمل W لكل تحول.

3) استنتج قيمة العمل المنجز من طرف الغاز عند الانتقال من (1) إلى (2).

4) استنتج كمية الحرارة Q للتحول b.

يعطى: $R=8.314\,J/mol.K$

II- يعطى تفاعل تشكل حمض الخل السائل CH_3COOH عند $25C°$:

$$C_{(s)} + H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{\,(l)} \qquad \Delta Hr = ?$$

1) وازن معادلة التفاعل.

2) احسب الأنطالبي المعياري لتشكل حمض الخل السائل $\Delta H_f(CH_3COOH_{\,(l)})$ علما ان:

$$\Delta H_{vap}(CH_3COOH)=51.6\,kJ/mol \quad , \quad \Delta H_{sub}(C_{(s)})= 717kJ/mol$$

يعطى:

الرابطة	C-H	C-O	O=O	O-H	C-C	C=O	H-H
E (kJ/mol)	413	351	498	463	348	810	436

3) أحسب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند $110C°$ علما أن:

يعطى عند $25°C$: $\Delta H_{vap}(H_2O)=44\,kJ/mol$ ، $\Delta H_{comb}(CH_3COOH_{(l)})=-876kJ/mol$

$T_{eb}(CH_3COOH)=118°C$, $T_{eb}(H_2O)=100°C$

المركب	$O_{2\,(g)}$	$CH_3COOH_{(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$C_P\,(J/mol.K)$	29.36	123.1	75.29	37.58	33,58

4) أحسب أنطالبي انصهار حمض الخل الصلب $\Delta H_{fus}(CH_3COOH)$

يعطى: $\Delta H_f(CH_3COOH_{\,(s)})=-495.25\,kJ/mol$

وفقكم الله في شهادة البكالوريا
"دمتم متألقين"

التصحيح النموذجي -الموضوع الأول-

التمرين الأول: (07 نقاط)

I- 1) إيجاد الصيغة المجملة للمركب X:

الصيغة المجملة للأمين الأولي من الشكل : $C_nH_{2n+3}N$

ومنه:

$$M(X)=14n+17 \longrightarrow 100\,\%$$
$$12n \longrightarrow 53.3\%$$

0,25

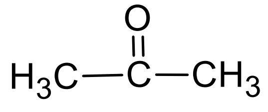
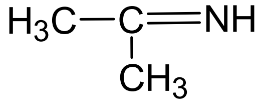
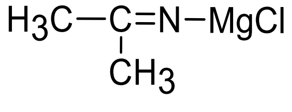
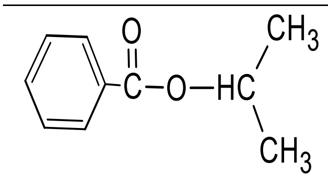
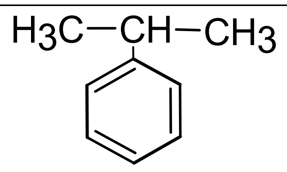
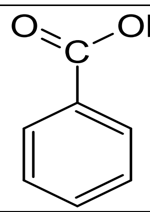
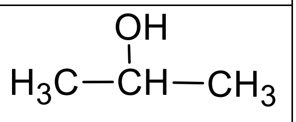
$$12n\times100=(14n+17)\times53.3 \Rightarrow n=2$$ 0,25

- ومنه:الصيغة المجملة للمركب X منن الشكل: C_2H_7N 0,25
- الصيغة نصف المفصلة: $CH_3-CH_2-NH_2$ 0,25

2) تفاعل هدرجة المركب Y:

0,5 $$H_3C-C\equiv N + 2H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C-CH_2-NH_2$$

II- 1) الصيغ نصف المفصلة للمركبات المجهولة:

C	B	A	المركب
			0,25x7 الصيغة
J	**F**	**E**	**D**
			

2) اسم التفاعل رقم (07): تفاعل أسترة . 0,5

- مردود التفاعل : بما أن الكحول الداخل في التفاعل كحول ثانوي فإن مردوده هو :60%. 0,25

III- 1) الهدف من إضافة HCl هو : بلورة حمض البنزويك. 0,25

- معادلة التفاعل :

$$C_6H_5\text{-}COO^- + HCl \longrightarrow C_6H_5\text{-}COOH + Cl^-$$ 0,25

2) حساب عدد مولات كل من الكحول البنزيلي وبرمنغنات البوتاسيوم، وتحديد المتفاعل المتفاعل المحد:

أ- الكحول البنزيلي $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH$:

$n = \frac{m}{M}$ / $M = 7\times12 + 8 + 16 = 108 g/mol$ 0,25

$\Rightarrow n = \frac{3.12}{108} = 0.02 mol$ 0,25

$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho.V = 1.04 \times 3 = 3.12 g$ 0,25

ب- برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$:

$n = \frac{m}{M}$ / $M = 4\times16+39+55 = 158 g/mol$ 0,25

$\Rightarrow n = \frac{5}{158} = 0.03 mol$ 0,25

- ومنه المتفاعل المحد هو :الكحول البنزيلي: $n(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH) < n(KMnO_4)$ 0,25

3) حساب الكتلة التجريبية m_p المتحصل عليها :

لدينا :

$R = \frac{mp}{mt} \times 100$ 0,25

حساب الكتلة النظرية m_t:

لدينا:

$1mol(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}OH) \longrightarrow 1mol(C_6H_5\text{-}COOH)$

$M=108 \longrightarrow M=122$

$m=3.12g \longrightarrow m_T$ 0,25

$\Rightarrow m_T = \frac{3.12\times122}{108} = 3.52 g$ 0,25

ومنه الكتلة التجريبية m_p:

$R = \frac{mp}{mT} \times 100 \Rightarrow m_p = \frac{R\times mT}{100} = \frac{85.22\times3.52}{100} = 3g$ 0,25

التمرين الثاني: (7,5 نقاط)

I-

1) استنتاج الصيغة نصف المفصلة للمركب A:

$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ 0,25

- رمزه: $C16:1\Delta^9$ 0,25

2) إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمض الدهني B:

بما أن الحمض الدهني B حمض دهني مشبع فإن صيغته من الشكل: $C_nH_{2n}O_2$

لدينا:

$14n+32 \longrightarrow 100\%$

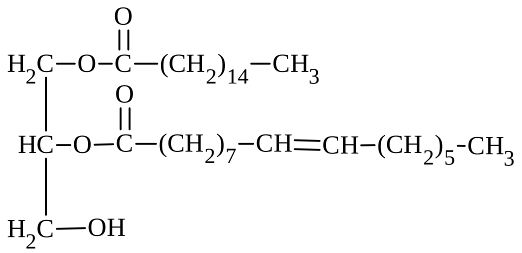
$12n \longrightarrow 75\%$

0,25 ⇒ **n=16** 0,25

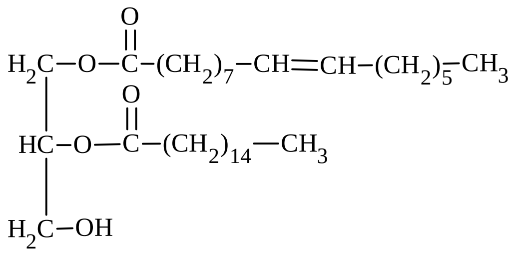
ومنه صيغة الحمض الدهني B هي: $C_{16}H_{32}O_2$

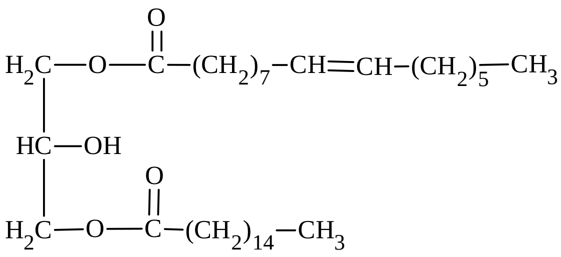
الصيغة نصف المفصلة لـ B: $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ 0,25

3) كتابة الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثنائي الغلسيريد:



0,25x3





4) حساب قرينة اليود I_I وقرينة التصبن لثنائي الغلسيريد DG :

- قرينة اليود I_I:

$1mol\ (DG) \longrightarrow 1mol\ (I_2)$

$M\ (DG) \longrightarrow M\ (I_2)$

$100g \longrightarrow Ii$

$$I_i = \frac{100.M_{I_2}}{M_{DG}}$$

- حساب الكتلة المولية لثنائي الغلسيريد:

$$DG + 2H_2O \longrightarrow Gly + A + B$$

$$M(DG) = 92 + 254 + 256 - 36 \Rightarrow M_{DG} = 566 g/mol$$ 0,25

- ومنه قرينة اليود I_I:

$$I_i = \frac{100 \times 254}{566} \Rightarrow I_I = 44.87$$ 0,25

- قرينة التصبن I_S:

$$1mol\ (DG) \longrightarrow 2mol(KOH)$$

$$M\ (DG) \longrightarrow 2\ M_{KOH} \times 10^3$$

$$1g \longrightarrow I_S$$

$$\Rightarrow I_S = \frac{2M_{KOH}.10^3}{M_{DG}}$$

- ومنه قرينة التصبن I_S:

$$I_S = \frac{2 \times 56 \times 10^3}{566} \Rightarrow I_S = 197,87$$ 0,25

5) حساب قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

- حساب قرينة الحموضة I_a للحمض الدهني الحر A في العينة:

$$1mol\ (AG) \longrightarrow 1mol\ (KOH)$$

$$M_{AG} \longrightarrow M_{KOH} \times 10^3$$

$$0.2g \longrightarrow I_a$$

$$\Rightarrow I_a = \frac{0,2.M_{KOH}.10^3}{M_{AG}}$$ 0,25

$$I_a = \frac{0,2 \times 56 \times 10^3}{254} \Rightarrow I_a = 44,09$$ 0,25

- حساب قرينة الأستر I_e لثنائي الغليسيريد في العينة :

$$1mol\ (DG) \longrightarrow 2mol\ (KOH)$$

$$M_{DG} \longrightarrow 2M_{KOH} \times 10^3$$

$$0.8g \longrightarrow I_e$$

$$\Rightarrow I_e = \frac{0,8.2M_{KOH}.10^3}{M_{DG}}$$ 0,25

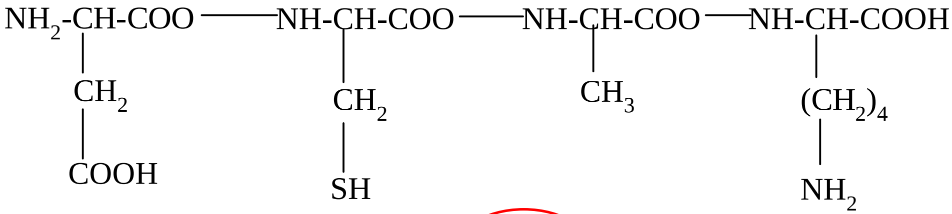
$$I_e = \frac{0,8 \times 56 \times 10^3}{566} \Rightarrow I_e = 158,3$$ 0,25

- ومنه قرينة التصبن I_S لهذه العينة:

$$I_S = I_a + I_e = 44,09 + 158,3 \Rightarrow I_S = 202,39$$ 0,25

II-

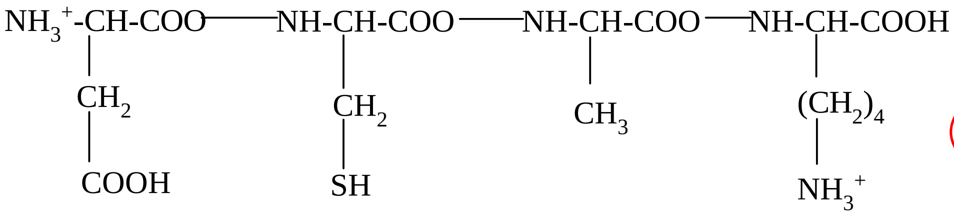
1) كتابة الصيغة نصف مفصلة لرباعي الببتيد:



0,25

- **تسميته:** أسبارتيل سيستيئيل الانيل ليزين 0,25

2) كتابة الصيغة نصف المفصلة لرباعي الببتيد عند1=pH :



0,5

3)

أ- تصنيف هذه الأحماض الأمنية: (تحسب اثنان فقط)

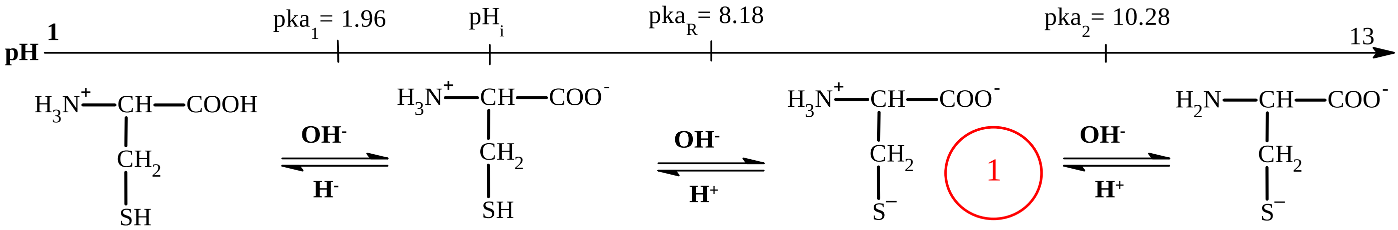
– Asp : حمض أميني خطي حامضي 0,25x2

– Cys : حمض أميني خطي كبريتي

– Ala: حمض أميني خطي ذو سلسلة كربونية بسيطة

– Lys : حمض أميني خطي أميني (قاعدي)

ب- كتابة الصيغ الأيونية للحمض الأميني Cys عند تغير ال pH من 1 إلى 13



4) توضيح مواقع الأحماض الأمينية Cys ,Ala,Lys على شريط الهجرة الكهربائية عند pH=6

-حساب الـ pH_i:

$pH_{I(Cys)}=pka_1+pka_R/2 \Longrightarrow \mathbf{pH_{I(Cys)}=5.07}$

$pH_{I(Ala)}=pka_1+pka_2/2 \Longrightarrow \mathbf{pH_{I(Ala)}=6}$

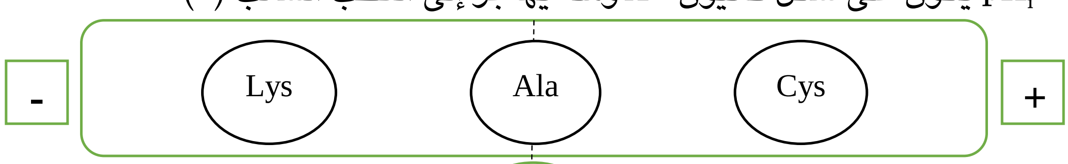
$pH_{I(Ly)}=pka_R+pka_2/2 \Longrightarrow \mathbf{pH_{I(Lys)}=9.7}$

- Ala: لا يهاجر ويبقى في الوسط لأن $pH_{i}=pH$، حيث يكون من الشكل A^{+-}

- Cys: $pH_i<pH$ يكون على شكل أنيون A^- ومنه يهاجر إلى القطب الموجب (+) 0,75

- Lys: $pH_i> pH$ يكون على شكل كاتيون A^+ ومنه يهاجر إلى القطب السالب (-)

0,25



التمرين الثالث: (5,5 نقاط)

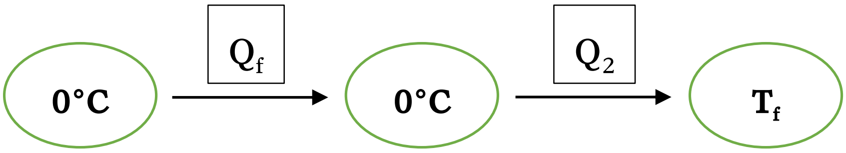
-I

1) حساب الحرارة النوعية لانصهار الجليد L_f:

بتطبيق قانون النظام المعزول (المسعر المعزول حراريا): $\sum Q_i = 0$

Q_1: كمية حرارة المسعر ومحتواه $Q_1=(m_1.c_{eau}+C_{cal})(T_f-T_1)$; $\mathbf{T_f-T_1=287{,}9-308=-20{,}1K}$

بالنسبة للجليد ينصهر عند الصفر المئوي بـ Q_f ثم ترتفع درجة حرارته من $0°C$ إلى درجة حرارة التوازن T_f بـ Q_2



Q_f: كمية حرارة انصهار الجليد $Q_f=m_2L_f$

Q_2: كمية حرارة الجليد بعد الانصهار $Q_2=m_2.c_{eau}.(T_f-T_2)$; $\mathbf{T_f-T_2=287{,}9-273=14{,}9K}$

$$Q_1+Q_f+Q_2=0 \Longrightarrow (m_1.c_{eau}+C_{cal})(T_f-T_1)+m_2L_f+m_2.c_{eau}.(T_f-T_2)=0$$ 0,75

$$L_f=\frac{-(m_1c_{eau}+C_{cal})(T_f-T_1)-m_2c_{eau}(T_f-T_2)}{m_2}$$ 0,25

$$L_f=\frac{-(200\times 4{,}185+150)\times(-20{,}1)-50\times 4{,}185\times 14{,}9}{50} \Rightarrow \boldsymbol{L_f \simeq 334{,}42J/g}$$

2) حساب الحرارة المولية لانصهار الجليد ΔH_{fus}:

$\Delta H_{fus} \longrightarrow 1mol$

$Q_f=mL_f \longrightarrow n$

0,25 ⇒ $\Delta H=\frac{mL_f}{n}$; $n=\frac{m}{M}$ → $\Delta H = M.L_f$ 0,25

⇒ $\boldsymbol{\Delta H_{fus}=6019{,}56J/g}$ 0,25

-II

1) حساب كمية مادة الهيدرازين $N_2H_{4(l)}$:

$n=\frac{m}{M}=\frac{3{,}01325}{32} \Rightarrow \mathbf{n=0{,}1mol}$ 0,25

$\rho=\frac{m}{V} \Rightarrow m=\rho.V \Rightarrow m=1{,}0045\times 3{,}2$

$\Rightarrow \boldsymbol{m=3{,}0135g}$ 0,25

$M=2M_N+4M_H$

$M=2\,.\,14+4\,.\,1 \Rightarrow M=32g/mol$

2) استنتاج أنطالبي تفاعل الاحتراق:

$\Delta H_{comb} \longrightarrow 1mol$

$Q_R \longrightarrow n$

0,25 ⇒ $\Delta H_{comb}=\frac{Q_R}{n}=\frac{62{,}22}{0{,}1}$ → $\mathbf{\Delta H_{comb}=622{,}2kJ/mol}$ 0,25

-III

1) حساب ΔH_R:

بضرب المعادلة (3) في (1-):

$$N_2H_{4(l)} + CH_4O_{(l)} \longrightarrow CH_2O_{(g)} + N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \quad \Delta H_1 = -37kJ$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \Delta H_2 = -92kJ$$

$$CH_2O_{(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow CH_4O_{(l)} \quad -\Delta H_3 = 65KJ$$

0,25

وبتطبيق قانون هس: $\Delta H_R = \sum \Delta H_i$

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_R = -37 - 92 + 65 \Rightarrow \Delta H_R = -64kJ/mol$$

0,25

0,25

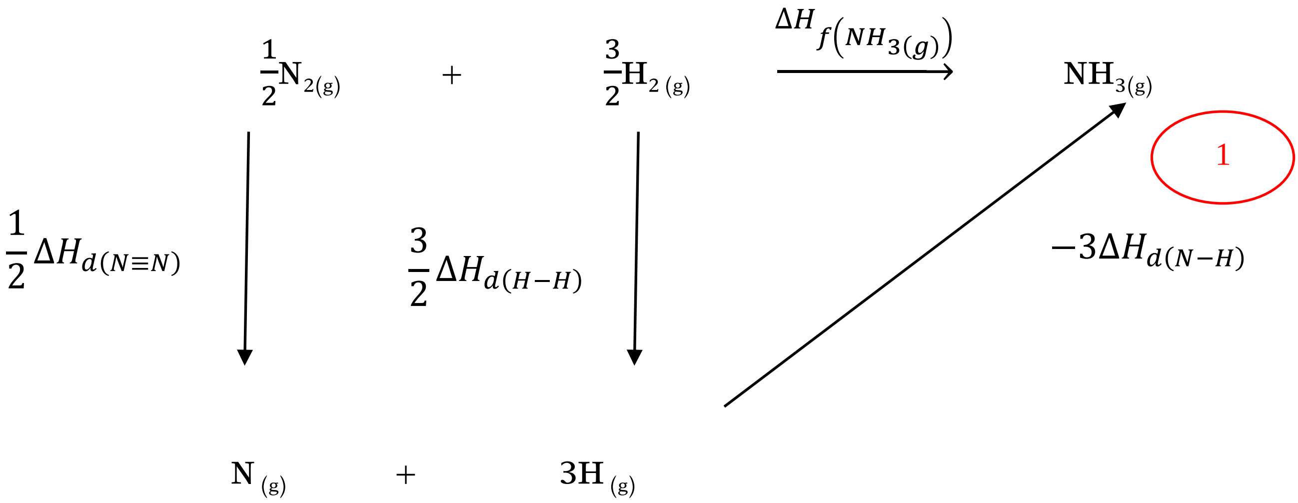
2) استنتاج أنطالبي تشكل النشادر $NH_{3(g)}$:

من المعادلة (2):

$$\Delta H_{f(NH_{3(g)})} = \frac{\Delta H_2}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(NH_{3(g)})} = \frac{-92}{2} \Rightarrow \Delta H_{f(NH_{3(g)})} = -46kJ/mol$$

0,5

3) التأكد من قيمة $\Delta H_{f(NH_{3(g)})}$ باستخدام مخطط التشكل:



$$\Delta H_{f(NH_{3(g)})} = \frac{1}{2}\Delta H_{d(N\equiv N)} + \frac{3}{2}\Delta H_{d(H-H)} - 3\Delta H_{d(N-H)}$$

0,25

$$\Delta H_{f(NH_{3(g)})} = \frac{1}{2} \times 945 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 390{,}83 \Rightarrow \Delta H_{f(NH_{3(g)})} = -46kJ/mol$$

0,25

هذه القيمة تتوافق مع النتيجة المحسوبة سابقا.

التصحيح النموذجي -الموضوع الثاني-

التمرين الأول: (07 نقاط)

1)

أ- طبيعة المركب (A): المركب (A) سيتون لأنه لا يتفاعل مع محلول فهلنغ 0,25

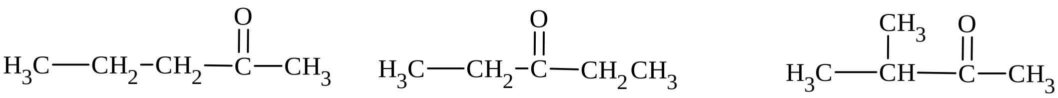
ب- الصيغ نصف مفصلة الممكنة:

علما ان الصيغة العامة للسيتونات $C_nH_{2n}O$

$M_A=12n+2n+16 \Longrightarrow M_A=14n+16 \Longrightarrow n=5$ 0,25

ومنه الصيغة الجزيئية المجملة للمركب (A) : $C_5H_{10}O$

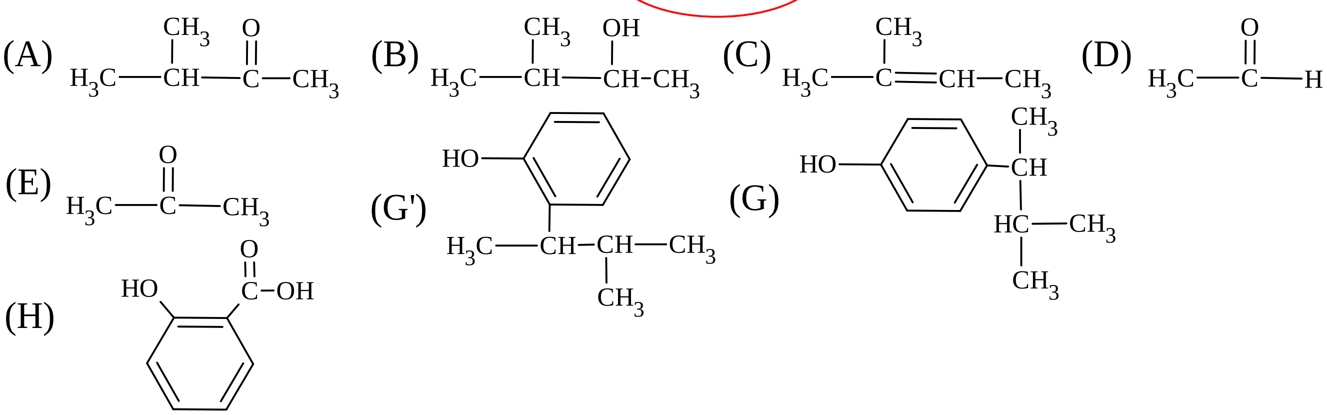
الصيغ نصف مفصلة الممكنة له:



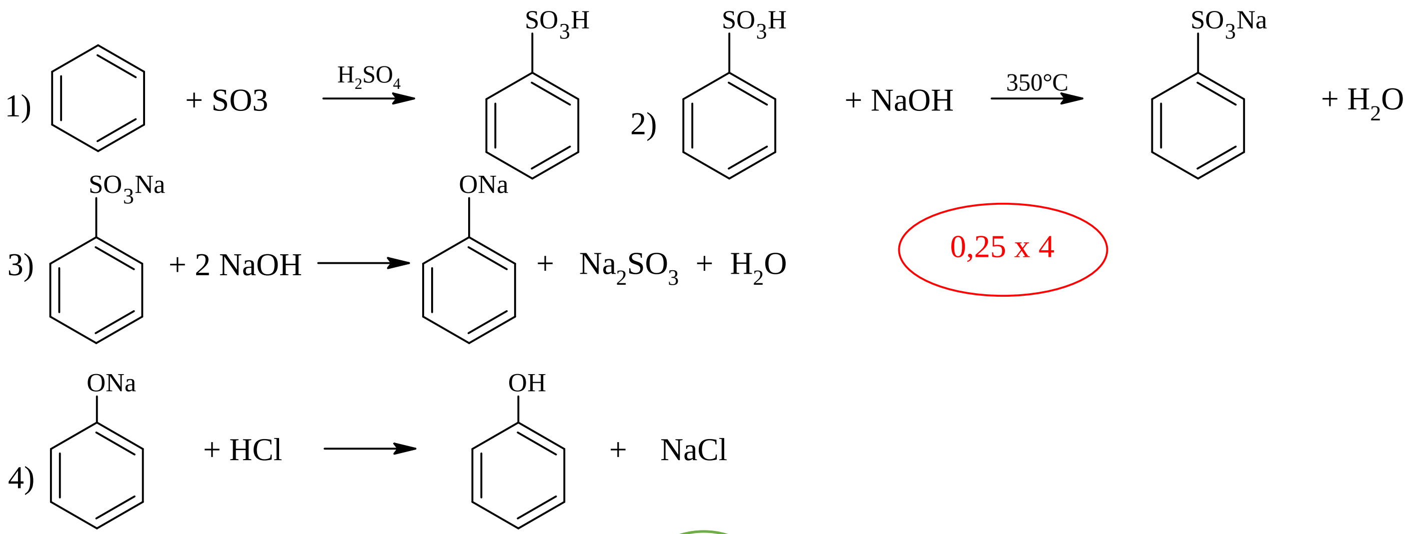
0,25 x 3

2)

أ- الصيغ نصف مفصلة للمركبات: 0,25 x 8

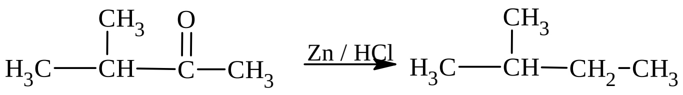


ب- سلسلة التفاعلات التي تسمح بتحضير الفينول:



0,25 x 4

ج- معادلة تفاعل ارجاع كلمنسن للمركب (A) :

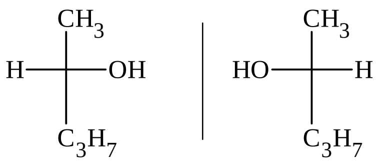


0,25

د- نوع التماكب الفراغي الذي يمتاز به المركب (B) مع التعليل

المركب (B) يتميز بتماكب ضوئي لاحتوائه على كربون غير متناظر C 0,25 x 2

متماكبته الضوئية هي:



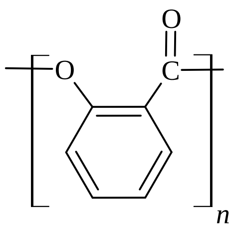
0,25 x 2

3)

أ- نوع البلمرة الحادثة: بلمرة بالتكاثف 0,25

نوع البوليمير الناتج: بولي استر 0,25

ب- الصيغة العامة للبوليمير:



0,25

ج- حساب درجة البلمرة n:

الصيغة المجملة للمونومير هي : $C_7H_4O_2$

$M_{motif}=(12x7)+(1x4)+(16x2)=120 g/mol$ 0,25

0,25 $n = \frac{M_P}{M_n} = \frac{12000}{120} \Longrightarrow n = 100$ 0.25

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I-

1) استنتاج الأحماض الأمينية A، B، C : 0,25x3

A: Glu $HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ B: Cys $HS\text{-}CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ C: Gly $H - CH(NH_2) - COOH$

2) الرابطة التي تنشأ عند ارتباط حمضين أمينيين هي: **الرابطة الببتيدية**

3)

أ- مكونات كاشف بيوري : $CuSO_4$، NaOH 0,25x2

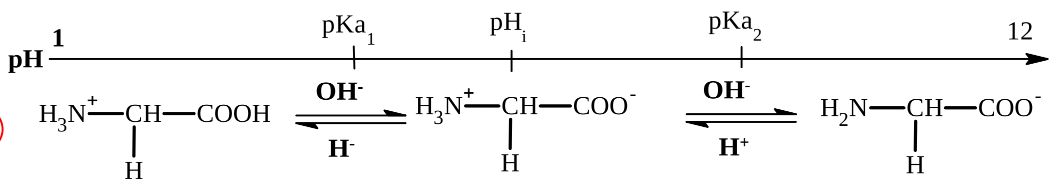
مكونات كزانتوبروتيك : HNO_3 ، NH_4OH

ب-

- تفاعل بيوري مع ببتيد الجلوتاثيون يعطي نتيجة إيجابية وهي لون بنفسجي دلالة على أن الببتيد يحتوي على روابط ببتيدية. 0,25
- تفاعل كزانتوبروتيك مع ببتيد الجلوتاثيون يعطي نتيجة سلبية دلالة على أن الببتيد لا يحتوي على أحماض أمينية عطرية. 0,25

4) الصيغ الأيونية للحمض الأميني Gly عند تغير pH من 1 إلى 12

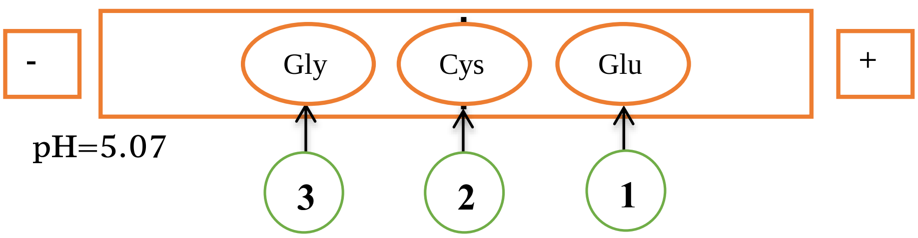
0,5



5)

أ-

0,25



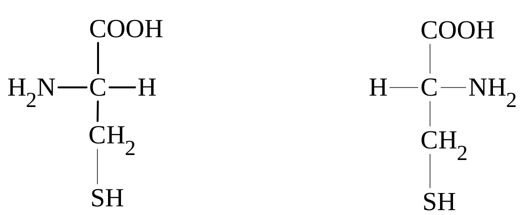
التعليل :

Glu: $pH > pHi$: الحمض الأميني على شكل أنيون A^{--} أي يتجه نحو القطب الموجب .

Cys : $pH = pHi$: الحمض الأميني متعادل كهربائيا أي لا يهاجر يبقى في الوسط. 0,25x3

Gly: $pH < pHi$: الحمض الأميني على شكل كاتيون A^+ أي يتجه نحو القطب السالب.

ب- تمثيل فيشر لـ Cys:

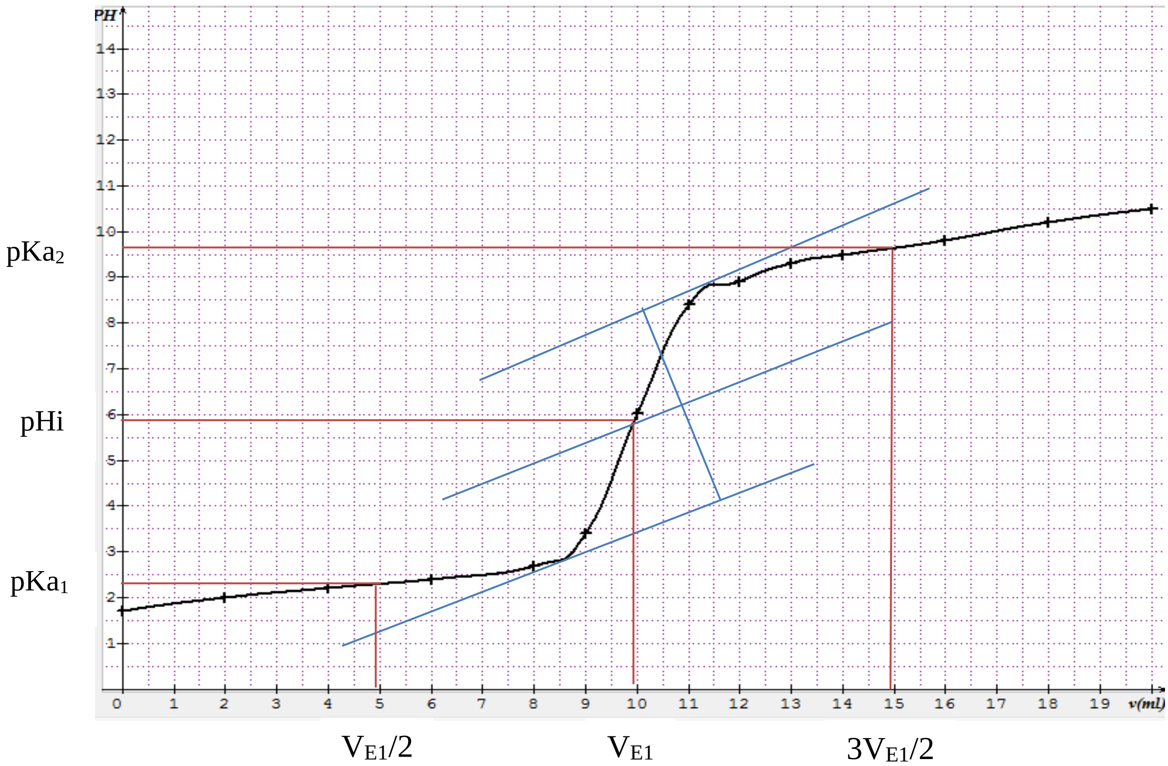


L D

0,25x2

II-

1) رسم المنحنى $pH = f\ (V_{NaOH})$



0,5

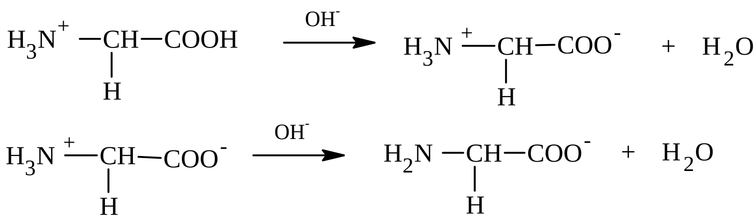
2) تحديد قيمة الـ pHi ، pKa_1 ، pKa_2 بيانيا

- من البيان نجد أن : pHi= 5.9 ، pKa_1= 2.3 ، pKa_2=9.6 0,25x3

3) من جدول الأحماض الأمينية المعطى نستنتج أن الحمض الأميني الذي تمت معايرته هو الغليسين Gly

0,25

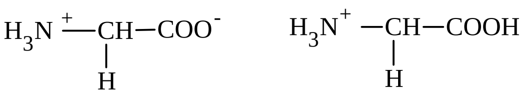
4) التفاعلات الحاصلة أثناء المعايرة:



0,25x2

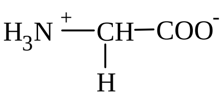
5) الصيغ الأيونية التي يأخذها الحمض الأميني Gly :

عند pH=2.3 : الثنائية الموجودة هي Cation و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



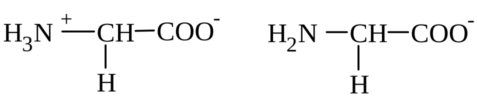
0,25x2

عند pH=pHi: لدينا أيون ثنائي القطب Zwitterion.



0,25

عند pH=9.6: الثنائية الموجودة هي Anion و Zwitterion بنسب متساوية 50%.



0,25x2

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I-

1) نوع كل من التحولين:

- (a): تحول عند ضغط ثابت 0,25
- (b): تحول عند درجة حرارة ثابتة 0,25

2) حساب العمل لكل تحول:

عند ضغط ثابت

$W_a= -P\Delta V= -P(V_2-V_1)$ $V_1= nRT_1/P$ و $V_2= nRT_2/P$ 0,25

$W_a = -P(nRT_2/P - nRT_1/P)$ 0,25

$= -P*nRT/P(T_2-T_1)$

$=-nRT(T_2-T_1)=- 1*8.314(546-273)$

$= -2269.7J$ 0,25

عند درجة حرارة ثابتة

$W_b= -nRT*\ln(P_1/P_2)$ 0,25

$W_b = -nRT*\ln(1/2)$

$= -1*8.314*546*\ln(1/2)$

$= 3146.5J$ 0,25

3) استنتاج العمل الكلي:

$W_T= W_a+W_b= -2269.7+3146.5= 876.8J$ 0,25

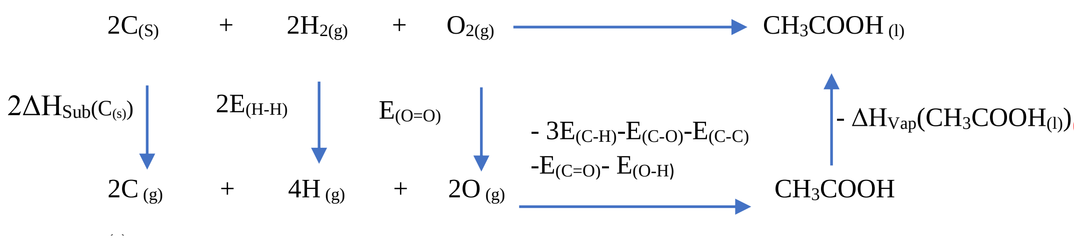
4) استنتاج قيمة كمية الحرارة Q لتحول b : $\Delta U= Q+W=0$ ومنه $Q= -W= -3146.5J$ 0, 5

II-

1) موازنة المعادلة:

$$2C_{(s)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{(l)}$$ 0,25

2) حساب أنطالبي تشكل حمض الخل $\Delta H_f(CH_3COOH_{(l)})$:



0,25

$\Delta H_f(CH_3COOH_{(l)}) = 2\Delta H_{Sub}(C_{(s)}) + 2E_{(H-H)}+E_{(O=O)}- 3E_{(C-H)}-E_{(C-O)}-E_{(C-C)}-E_{(C=O)}- E_{(O-H)}- \Delta H_{Vap}(CH_3COOH_{(l)})$

$= 2(717)+2(436)+498-3(413)-348-810-351-463-51.6$ 0,25

$= -458.6kJ/mol$ 0,25

3) حساب أنطالبي احتراق حمض الخل السائل عند 110C° :

0,25 $CH_3COOH_{(l)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2CO_{2(g)}$

0,5 $\Delta H_{383} = \Delta H°_{298} + \int_{298}^{373} \Delta C_{P1} + \int_{373}^{383} \Delta C_{P1} + \Delta H_{Vap}(H_2O_{(l)})$

$= \Delta H°_{298} + \Delta C_{P1}(373-298) + \Delta C_{P2}(383-373) + \Delta H_{Vap}(H_2O_{(l)})$

0,25 $= -876 + \Delta C_{P1}(373-298) + \Delta C_{P2}(383-373) + 44$

0,25 $\Delta C_{P1} = \sum C_P$ (النواتج) - $\sum C_P$(المتفاعلات)

$= 2C_P(CO_{2(g)}) + 2C_P(H_2O_{(l)}) - C_P(CH_3COOH_{(l)}) - 2C_P(O_{2(g)})$

$= 2(37.58) + 2(75.29)*10^{-3} - 123.1 - 2(29.36)$

0,25 $= 43.92$ J/mol.K

$\Delta C_{P2} = \sum C_P$ (النواتج) - $\sum C_P$(المتفاعلات)

$= 2C_P(CO_{2(g)}) + 2C_P(H_2O_{(g)}) - C_P(CH_3COOH_{(l)}) - 2C_P(O_{2(g)})$

$= 2(37.58) + 2(33.58) - 123.1 - 2(29.36)$

0,25 $= -39.5$ J/mol.K

$\Delta H_{383} = -876 + 43.92(373-298)*10^{-3} - 39.5(383-373)*10^{-3} + 44 = -832.06$ kJ/mol

0,25 $\Delta H_{383} = -832.06$ kJ/mol

4) حساب انطالبي انصهار حمض الخل $\Delta H_{Sub}(CH_3COOH)$

$CH_3COOH_{(s)} \longrightarrow CH_3COOH_{(l)}$ $\quad \Delta H_{Sub}(CH_3COOH)$

$\Delta H_{Sub}(CH_3COOH) = \Delta H_f(CH_3COOH_{(l)}) - \Delta H_f(CH_3COOH_{(s)}) = -458.6 - (-495.25)$ 0,25

$\Delta H_{Sub}(CH_3COOH) = -36.65$ kJ/mol 0,25